

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-007883

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 06-142065

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 23.06.1994

(72)Inventor : SEKAI KOUJI  
IWAKOSHI YASUNOBU

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase charge/discharge capacity and enhance productivity by using a mixture of lithium-containing manganese oxides having spinel crystal structure and layer structure each having a specified chemical formula as a positive active material.

**CONSTITUTION:** A nonaqueous electrolytic secondary battery is constituted by using a carbon material as a negative active material and a mixture of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  having a spinel crystal structure and  $\text{LiMnO}_2$  having a layer structure as a positive active material. In the first charge in charge/discharge processes of the battery, lithium is released from the mixed oxides and lithium, equivalent to the amount of lithium released, dissolved in an electrolyte is taken in the carbon material. When the battery is discharged after completion of the first charge, lithium is released from the carbon material and dissolved in the electrolyte, and lithium, equivalent to the amount of lithium released, in the electrolyte is taken in the mixed oxides. High discharge capacity is obtained and performance is enhanced without decrease in productivity of the battery.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-7883

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	C			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-142065	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月23日	(72) 発明者	世界 孝二 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	岩越 康申 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】 非水電解液二次電池において、負極活物質として炭素材料を、正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物と、 $\text{LiMnO}_2$  なる化学式で表される層構造を有するリチウム含有マンガン酸化物との混合酸化物を用いる。

【効果】 このような構成の非水電解液二次電池では、1回目の充電過程で負極活物質に不可逆的に取り込まれてしまうLiが $\text{LiMnO}_2$  の相変化に際して脱離するLiによって補われ、その後の充放電過程で大きな放電容量を得ることが可能である。また、この正極活物質となる $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と $\text{LiMnO}_2$  はいずれも特別な操作を必要としない簡易な手法で製造できる。したがって、電池の生産性を低下させることなく、性能の高い非水電解液二次電池を得ることが可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を負極活物質とする負極と、正極及び非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、上記正極を構成する正極活物質が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物と、 $\text{LiMnO}_2$  なる化学式で表される層構造を有するリチウム含有マンガン酸化物との混合酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 混合酸化物中の $\text{LiMnO}_2$  の混合量が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  量に対してモル比で0.2~40%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

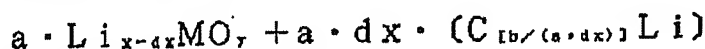
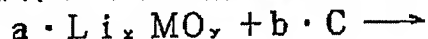
## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解液二次電池に関し、特に正極活物質の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される二次電池に対しても高エネルギー密度であることが要求されている。

【0003】 そこで、最近、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を負極活物質とし、リチウムを含有する金属酸化物を正極活物質とし、そしてリチウム塩の非水溶液を電解液として用いる非水電解液二次電池が提案されている。この非水電解液二次電池は、電池電圧を高くすることができ、高いエネルギー密度を有し、自己放電も少なく、かつサイクル特性に優れてい



【0011】 まず、充電前の電池では、正極活物質は $\text{Li}_x \text{MO}_y$  で表され、 $x$  なる量の $\text{Li}$  が含有されている。一方、負極活物質 $\text{C}$  には $\text{Li}$  は取り込まれていない状態である。

【0012】 この電池に充電を行うと、正極活物質から $dx$  なる量の $\text{Li}$  が電解液に溶出し、正極活物質は $\text{Li}_{x-dx} \text{MO}_y$  で表される組成になる。それと同時に、負極活物質 $\text{C}$  には、電解液に溶解している $\text{Li}$  のうち正極活物質から溶出した $\text{Li}$  に相当する量 $a \cdot dx$  の $\text{Li}$  が取り込まれ、 $\text{C}_{[b/(a+dx)]} \text{Li}$  で表されるかたちになる。このような正極活物質からの $\text{Li}$  の溶出、負極活物質への $\text{Li}$  の取り込みによって1回目の充電は完了する。

【0013】 一方、このようにして1回目の充電が完了した電池の放電過程では、今度は $\text{C}_{[b/(a+dx)]} \text{Li}$  で表されるかたちの負極活物質から $\text{Li}$  が脱離して電解液に溶出する。それと同時に、正極活物質 $\text{Li}_{x-dx} \text{MO}_y$  には、電解液に溶解している $\text{Li}$  のうち、負極活物質から溶出した $\text{Li}$  に相当する量の $\text{Li}$  が取り込まれる。

＊る。

【0004】 ここで、この非水電解液二次電池の材料を具体的に例示すると、正極活物質となるリチウム含有金属酸化物として、リチウム電位 ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) に対して約4Vと高い電位を示すことから、層構造を有するの $\text{LiMO}_2$  (但し、 $\text{M}$ は $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ である) やスピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等が挙げられる。

【0005】 一方、負極活物質となる炭素材料には、リチウム電位に近い電位を示す、コークス等の易黒鉛化炭素、フルフルリル樹脂焼成体等の難黒鉛化炭素あるいはグラファイト等が用いられる。

【0006】 そして、電解液には、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等の比較的誘電率の高い溶媒と、ジエチルカーボネートやジメチルカーボネート等の比較的粘度の低い溶媒とを混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  や $\text{LiBF}_4$  等のリチウム塩を溶解させた非水溶液が使用されている。

【0007】 ところで、上記非水電解液二次電池において、炭素材料よりなる負極は、通常、リチウムを含有させていない状態で、正極、電解液とともに電池に組み込まれる。

【0008】 したがって、負極には、組み立てられた電池に対して1回目の充電を行った際に初めてリチウムが取り込まれることになる。

【0009】 すなわち、この電池の1回目の充電過程は、下記化1において右向き矢印方向の反応を伴って進行する。

## 【0010】

## 【化1】

【0014】 このとき、負極活物質から1回目の充電過程で取り込まれた $\text{Li}$  と同じ量の $\text{Li}$  が脱離し、正極活物質に取り込まれれば、100%の充放電効率が得られるはずである。

【0015】 しかし、負極活物質となる炭素材料では、 $\text{Li}$  が取り込まれてもそのまま留まって脱離されなかったり、電解液等の分解によってその表面に膜が形成される場合があり、その影響で、取り込まれた $\text{Li}$  の一部が損失する。その原因により、1回目の放電過程では1回目の充電容量の100%に満たない放電容量しか得られない。

【0016】 そして、これ以降の充放電過程においても、一部を損失した残りの $\text{Li}$  のみしか関与せず、理論値よりも小さい充放電容量しか得られない。(但し、この後の充放電では、さらに $\text{Li}$  が損失するといったことはほとんどなく、それぞれの充電容量に対する放電容量は約100%になる)。

【0017】 そこで、この炭素材料に不可逆的に取り込

10

20

＊

40

50

まれてしまうLiに相当する量のLiを電池系に予め過剰に含有させておき、充放電容量の損失を補償する手法が検討されている。

【0018】すなわち、リチウム含有金属酸化物はリチウムが脱離すると電極電位が上昇する。一方、炭素材料もまた、リチウムが脱離すると電極電位が上昇する。このことも合わせて考えると、充放電容量の大きい電池を構成するためには、正極活物質となるリチウム含有酸化物の方に、炭素材料の不可逆的取り込み相当量のLiを過剰に含有させておくことが望ましい。

【0019】そのような手法としては、例えばスピネル結晶構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に、LiIを用いて化学的にリチウムを挿入し、スピネル結晶構造の $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) とする方法が、J. Electrochem. Soc., 138, 2864, 1991で提案されている。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、合成された $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ にさらにLiIを用いて化学的にリチウムを挿入することは、実験レベルでは可能であるが、工業的な大量生産に導入するには操作があまりに煩雑で実用性に欠ける。

【0021】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、負極活物質に不可逆的に取り込まれてしまうLiに相当する量のLiを補うことが可能であり、しかも大量生産可能な正極活物質を獲得し、充放電容量が大きく生産性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を負極活物質とする負極と、正極及び非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、上記正極を構成する正極活物質が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物と、 $\text{LiMnO}_2$ なる化学式で表される層構造を有するリチウム含有マンガン酸化物との混合酸化物であることを特徴とするものである。

【0023】また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiMnO}_2$ の混合酸化物中の $\text{LiMnO}_2$ の混合量が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 量に対してモル比で0.2~40%であることを特徴とするものである。

【0024】非水電解液二次電池は、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質とする負極と、正極及び非水電解液を有して構成される。

【0025】本発明では、このような非水電解液二次電池の正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物と、 $\text{LiMnO}_2$ なる化学式で表される層構造を有するリチウム含有マンガン酸化物との混合酸化物を用

いることとする。

【0026】層構造を有する $\text{LiMnO}_2$ については、過剰のLiが脱離すると当該 $\text{LiMnO}_2$ がスピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に相変化する事がMat. Res. Bull., 28, 1249, 1993.において報告されている。

【0027】本発明では、このような $\text{LiMnO}_2$ の特性を、負極活物質に不可逆的に取り込まれてしまうLiを補うために利用する。

10 【0028】すなわち、炭素材料を負極活物質とし、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と層構造を有する $\text{LiMnO}_2$ よりなる混合酸化物を正極活物質とする電池の充放電過程を見ると、まず1回目の充電では、上記混合酸化物からLiが脱離し、それと同時に電解液に溶解するLiがその脱離したLiに相当する量で炭素材料に取り込まれる。

【0029】このようにして1回目の充電が完了した後、放電を行うと、今度は炭素材料からLiが脱離して電解液に溶出し、それと同時に、混合酸化物には、電解液に溶解しているLiのうち、炭素材料から溶出したLiに相当する量のLiが取り込まれる。

【0030】このとき、炭素材料では、取り込まれたLiの一部が損失し、混合酸化物には、溶出したLiよりも少ない量のLiしか取り込まれないことになる。

【0031】ここで、上記混合酸化物では、このようにLiの一部が損失した状態となっても、さらに充放電を繰り返すと、混合されている $\text{LiMnO}_2$ から過剰にLiが脱離し、当該 $\text{LiMnO}_2$ がスピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に相変化する。すなわち、この $\text{LiMnO}_2$ が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に相変化する際に脱離したLiが電池系内に供給され、相変化した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ はその後他の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と同じように正極活物質として機能する。したがって、不可逆的に取り込まれたLiが補われたかたちで充放電が進行し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 単独を正極活物質として用いる場合に比べて大きな充放電容量が得られることになる。

【0032】しかも、上記混合酸化物に混合する $\text{LiMnO}_2$ は、大気中で化学的に安定な原料を約250~1000℃の温度範囲で焼成することで得られ、特別な操作を用いない簡易な手法で製造できる。したがって、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に化学的にLiを挿入する方法に比べて大量生産に適しており、非水電解液二次電池の生産性の向上にも有利である。

【0033】なお、上記混合酸化物において、 $\text{LiMnO}_2$ は、その目的から炭素材料に不可逆的に取り込まれてしまうLi量を供給できる量だけを混合するのが望ましい。通常の場合、 $\text{LiMnO}_2$ の混合率は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対してモル比で0.2~40%が適当である。

【0034】以上のように、本発明の非水電解液二次電池では、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiMnO}_2$

、よりなるリチウム含有金属酸化物混合物を用いるが、負極に用いる炭素材料、非水電解液としては、通常用いられているものがいずれも使用可能である。

【0035】炭素材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フuran樹脂等を適当な温度で焼成し、炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭、黒鉛等が挙げられる。

【0036】電解液としては、例えば、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させてなる非水電解液が用いられる。

【0037】有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、スルホラン、アセトニトリル、ジエチルカーボネート、ジブロビルカーボネート等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用可能である。

【0038】電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等が使用可能である。

【0039】

【作用】層構造を有する $\text{LiMnO}_2$ は、過剰の $\text{Li}$ を脱離すると、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に相変化する。

【0040】このような $\text{LiMnO}_2$ と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ よりなる混合酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池では、1回目の充電過程で負極活物質に $\text{Li}$ が不可逆的に取り込まれてしまっても、その後充放電を繰り返す過程で $\text{LiMnO}_2$ から $\text{Li}$ が脱離して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に相変化し、その後他の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と同じように正極活物質として機能する。したがって、不可逆的に取り込まれた $\text{Li}$ が補われたかたちで充放電が進行し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 単独を正極活物質として用いる場合に比べて大きな充放電容量が得られることになる。

【0041】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0042】実施例1

まず、負極活物質として、フルフリル樹脂焼成体等の難黒鉛化炭素材料を用意し、そのリチウム挿入量に対するリチウム脱離量の比（脱離量/挿入量） $\eta$ を求めた。

【0043】上記難黒鉛化炭素材料のリチウム挿入量及びリチウム脱離量は、この難黒鉛化炭素材料よりなる電極と、その対極となるリチウム金属を用いて評価用セルを作成し、この評価用セルの1回目の充電容量及び放電容量を測定することで調査した。その結果、本実施例で

用いる難黒鉛化炭素材料では、リチウムの脱離量/挿入量比 $\eta$ が0.75であり、リチウムの不可逆取り込み量/挿入量比は0.25であると判断された。

【0044】次に、正極活物質を以下のようにして調製した。スピネル結晶構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を、二酸化マンガンを炭酸リチウムを所定の割合で混合し、大気雰囲気下、温度700~850℃で焼成することで生成した。

【0045】また、層構造の $\text{LiMnO}_2$ を、三酸化二マンガンを酸化リチウムを所定の割合で混合し、アルゴン雰囲気下、温度約750℃で焼成することで生成した。

【0046】そして、これら $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiMnO}_2$ を、難黒鉛化炭素材料の不可逆取り込み量/挿入量の比0.25に基づいて、1:0.25（モル比）で混合し、リチウム含有金属酸化物混合物とした。

【0047】上記難黒鉛化炭素材料に5重量%のバインダーを混合し、加圧成型してペレット状の負極を作製し、一方、リチウム含有金属酸化物に5重量%のバインダー、10重量%の導電助剤を混合し、加圧成型してペレット状の正極を作製した。

【0048】そして、作製された負極、正極及びプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を溶解させた電解液およびポリオレフィンのセパレータを用いて厚さ20mm、半径25mmのコイン型セルを組み立てた。

【0049】比較例1

正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 単独を用いること以外は実施例1と同様にしてコイン型セルを組み立てた。

【0050】以上のようにして作成された非水電解液二次電池について、充放電を行い、放電特性を調べた。

【0051】なお、充電は、0.5mAの定電流で4.2Vまで充電した後、さらに4.2Vの定電圧で2時間充電するといった条件で行い、放電は、0.5mA定電流、終止電圧2.5Vの条件で行った。以上の条件で求められた実施例1のセル、比較例1のセルの放電特性を図1に併せて示す。

【0052】図1からわかるように、スピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と層構造を有する $\text{LiMnO}_2$ の混合酸化物を正極活物質として用いた実施例1のセルは、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 単独を用いた比較例1のセルに比べて、大きな放電容量が得られている。

【0053】このことから、正極活物質としてスピネル結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と層構造を有する $\text{LiMnO}_2$ の混合酸化物を用いることは、炭素材料に不可逆的に取り込まれてしまう $\text{Li}$ を補い、大きな放電容量を得る上で有効であることがわかる。

【0054】なお、本実施例で負極活物質として用いた炭素材料は $\text{Li}$ の脱離量/挿入量比 $\eta$ が0.75であったが、本発明者等がさらに実験を行ったところ比較的大

きな負極容量が得られる炭素材料でLiの脱離量/挿入量比 $\eta$ は0.6~0.998の範囲にあった。したがって、 $\text{LiMnO}_2$ は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対してモル比で0.2~40%となるような量を目安として混合するのが適当である。

【0055】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池では、負極活物質として炭素材料を、正極活物質として、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ なる化学式で表されるスピネル結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物と、 $\text{LiMnO}_2$ なる化学式で表される層構造を有するリチウム含有マンガン酸化物との混合酸化物を\*

＊用いるので、1回目の充電過程で負極活物質に不可逆的に取り込まれてしまうLiが $\text{LiMnO}_2$ の相変化に際して脱離するLiによって補われ、その後の充放電過程で大きな放電容量を得ることが可能である。また、この正極活物質となる $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiMnO}_2$ はいずれも特別な操作を必要としない簡易な手法で製造できる。

【0056】したがって、本発明によれば、電池の生産性を低下させることなく、性能の高い非水電解液二次電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電池の放電特性を示す特性図である。

【図1】

